

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-222122

(43)Date of publication of application : 17.08.2001

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 2000-133637

(71)Applicant : KYOCERA MITA CORP

(22)Date of filing : 02.05.2000

(72)Inventor : OKADA HIDEKI
YOKOYAMA MASAOKI

(30)Priority

Priority number : 11339516

Priority date : 30.11.1999

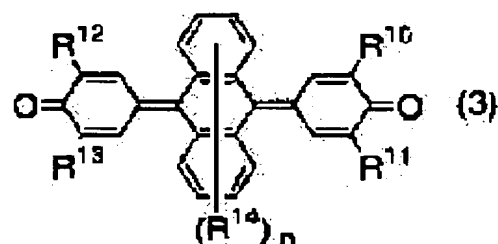
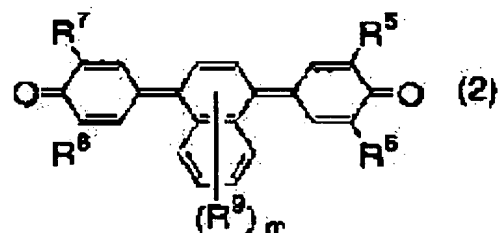
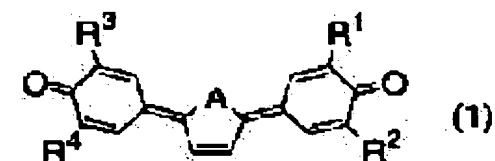
Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING QUINONE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having enhanced sensitivity.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor is obtained by disposing a photosensitive layer containing quinone derivatives of formulae 1-3 (where A is O or S and R1-R14, (m) and (n) are shown in the specification) on an electrically conductive substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3355173

[Date of registration]

27.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision]

This Page Blank (uspto)

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-222122

(P2001-222122A)

(43)公開日 平成13年8月17日(2001.8.17)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 1

3 1 3

3 1 4

3 1 5

F I

G 0 3 G 5/06

テームト* (参考)

3 1 1

2 H 0 6 8

3 1 3

3 1 4 A

3 1 4 B

3 1 5

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願2000-133637(P2000-133637)

(22)出願日 平成12年5月2日(2000.5.2)

(31)優先権主張番号 特願平11-339516

(32)優先日 平成11年11月30日(1999.11.30)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006150

京セラミタ株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72)発明者 岡田 英樹

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

京セラミタ株式会社内

(72)発明者 横山 正明

兵庫県西宮市柏堂西町10番9号

(74)代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

Fターム(参考) 2H068 AA20 BA12 BA14 BA16 BA63

FA13

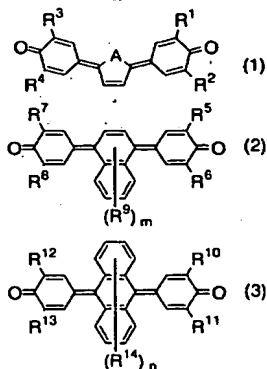
(54)【発明の名称】 キノン誘導体を用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】 従来のものよりも感度が向上した電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に感光層を設けたものであって、前記感光層が、一般式(1)、(2)および(3)で表されるキノン誘導体を含有するものであることを特徴とする。

【化1】



(式中、Aは酸素原子または硫黄原子を示す。R¹ ~ R

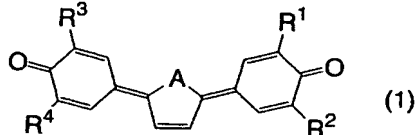
¹⁴, mおよびnについては明細書に示すとおりである。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】導電性基体上に、一般式(1)：

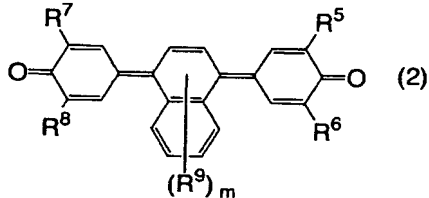
【化 1】



(式中、Aは酸素原子または硫黄原子を示し、R¹、R²、R³ および R⁴ は同一または異なって、炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のアルキル基を有することのある炭素数が 6～12 のアリール基を示す。) で表されるキノン誘導体を含有する感光層を設けた電子写真感光体。

【請求項 2】導電性基体上に、一般式(2)：

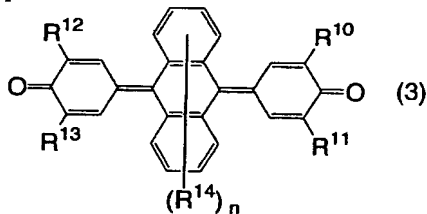
【化 2】



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ および R⁹ は同一または異なって、炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のアルキル基を有することのある炭素数が 6～12 のアリール基を示す。mは 0～4 の整数を表す。) で表されるキノン誘導体を含有する感光層を設けた電子写真感光体。

【請求項 3】導電性基体上に、一般式(3)：

【化 3】



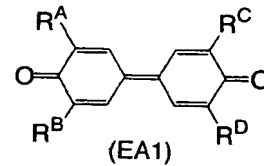
(式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ および R¹⁴ は同一または異なって、炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のアルキル基を有することのある炭素数が 6～12 のアリール基を示す。nは 0～4 の整数を表す。) で表されるキノン誘導体を含有する感光層を設けた電子写真感光体。

【請求項 4】前記感光層が、前記一般式(1)、(2) または (3) で表されるキノン誘導体とともに、酸化還元電位が -0.8～-1.4 V である電子受容体を含有する請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 5】前記電子受容体が、一般式(EA1)：

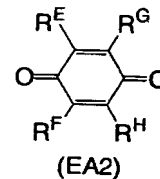
【化 4】

2



(式中、R^A、R^B、R^C および R^D は同一または異なって、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 6～12 のアラルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、または炭素数 1～4 のアルキル基を有することのあるアミノ基を示す。) で表されるジフェノキノン誘導体、または一般式(EA2)：

【化 5】



(式中、R^E、R^F、R^G および R^H は同一または異なって、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 6～12 のアラルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、または炭素数 1～4 のアルキル基を有することのあるアミノ基を示す。) で表されるベンゾキノン誘導体である請求項 4 記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた電荷輸送能を有するキノン誘導体を含有し、静電式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンタ等の画像形成装置に用いられる電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】上記の画像形成装置においては、当該装置に用いられる光源の波長領域に感度を有する種々の感光体が使用されている。その 1 つはセレンのような無機材料を感光層に用いた無機感光体であり、他は有機材料を感光層に用いた有機感光体(OPC)である。このうち有機感光体は、無機感光体に比べて製造が容易であるとともに、電荷輸送剤、電荷発生剤、結着樹脂等の感光体材料の選択肢が多様で、機能設計の自由度が高いことから、近年、広範な研究が進められている。

【0003】有機感光体には、電荷発生剤を含有する電荷発生層と電荷輸送剤を含有する電荷輸送層との積層構造からなる、いわゆる積層型の感光体と、電荷発生剤と電荷輸送剤とを単一の感光層中に分散させた、いわゆる単層型の感光体とがある。このうち実用に供されている感光体は積層型のものが一般的であって、さらに機械的強度の観点から、電荷発生層よりも膜厚が大きい電荷輸

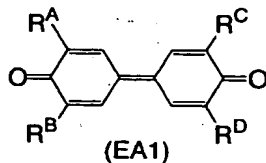
送層を最外層に配置した積層型感光体がより一般的である。

【0004】これらの有機感光体に用いられる電荷輸送剤にはキャリア移動度が高いことが要求されるが、キャリア移動度の高い電荷輸送剤のほとんどが正孔輸送性であるため、最外層に電荷輸送層を配置した積層型感光体は必然的に負帯電型となる。しかし、この負帯電型の有機感光体は、オゾンの発生量が多い負極性コロナ放電によって帯電させる必要があるため、環境への影響や、感光体自体の劣化が問題となる。

【0005】そこで、上記の問題を解決するため、電荷輸送剤として電子輸送剤を使用することが検討されており、かかる電子輸送剤として、例えば一般式(EA1)：

【0006】

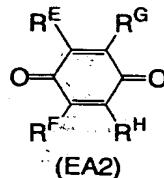
【化6】



【0007】(式中、 R^A 、 R^B 、 R^C および R^D は同一または異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12のアラルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、または炭素数1～4のアルキル基を有することのあるアミノ基を示す。) で表されるジフェノキノン誘導体や、一般式(EA2)：

【0008】

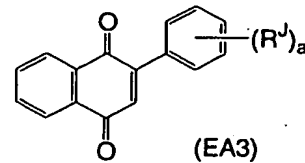
【化7】



【0009】(式中、 R^E 、 R^F 、 R^G および R^H は同一または異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12のアラルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、または炭素数1～4のアルキル基を有することのあるアミノ基を示す。) で表されるベンゾキノンの誘導体等が提案されている。また、特開平6-110227号公報には、一般式(EA3)：

【0010】

【化8】



【0011】(式中、 R^J は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。a は1～3の整数を示す。) で表されるナフトキノンの誘導体を電子輸送剤として使用することが提案されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記ジフェノキノン誘導体(EA1)、ベンゾキノンの誘導体(EA2)、ナフトキノンの誘導体(EA3)等の、従来の電子輸送剤は、一般に電荷発生剤とのマッチングが困難であり、電荷発生剤から電子輸送剤への電子注入が不十分であった。また、かかる電子輸送剤は結着樹脂との相溶性が低く、感光層中に均一に分散されないため、電子のホッピング距離が長くなって、特に低電界での電子移動が生じにくい。

【0013】従って、前記従来の電子輸送剤を含有する感光体は、後述する実施例に記載の電気特性試験からも明らかなように、残留電位が高くなり、感度が不十分になるという問題があった。また、単層型感光体は、電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用することによって1つの感光体を正帯電型および負帯電型の両方に使用できるという利点を有するものの、前述のジフェノキノン誘導体(EA1)、ベンゾキノンの誘導体(EA2)、ナフトキノンの誘導体(EA3)等を電子輸送剤として用いた場合には、正孔輸送剤との相互作用によって電荷移動錯体が形成され、電子および正孔の輸送が阻害されるという問題が生じる。

【0014】そこで、本発明の目的は、上記の技術的課題を解決し、従来のものよりも感度が向上した電子写真感光体を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段および発明の効果】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねていく中で、a)一般に、アクセプター性の官能基を有する平面構造の分子が電子輸送材料として好適であること、b)しかしながら、かかる分子は溶解性が低く、結着樹脂との相溶性が乏しいために実用性が低いこと、に着目し、従来の代表的な電子輸送剤であるジフェノキノン誘導体に、さらにアクセプター性の官能基を導入してその電子受容性、電子輸送性を高めるとともに、かかる化合物の溶解性および結着樹脂との相溶性を改善すべく、種々の検討を行った。

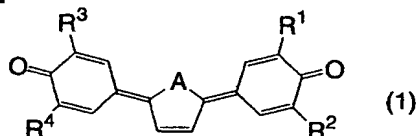
【0016】その結果、本発明者らは、(A) ジフェノキノンの誘導体のキノン官能基の方向にフラン環またはチオ

フェン環を導入して、当該方向への π 電子共役系の拡張を図るとともに、前記キノン官能基に所定の置換基を導入することにより、または、(B) ジフェノキノン誘導体のキノン官能基の方向にナフタレン環またはアントラセン環を導入して、当該方向ならびに当該方向と直交する方向への π 電子共役系の拡張を図るとともに、前記キノン官能基に所定の置換基を導入することにより、電子輸送能が高く、かつ溶解性および結着樹脂との相溶性が改善された化合物を得ることができ、さらにかかる化合物を電子輸送剤として感光層に含有させることにより、従来のものに比べて残留電位が低く、高感度な電子写真感光体を得ることができるという全く新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、本発明に係る第1の電子写真感光体は、導電性基体上に、一般式(1)：

【0018】

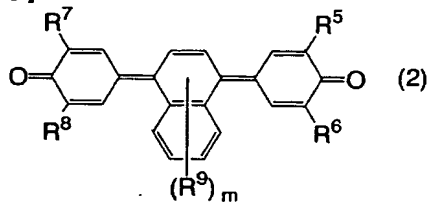
【化9】



【0019】(式中、Aは酸素原子または硫黄原子を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一または異なって、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のアルキル基を有することのある炭素数が6～12のアリール基を示す。)で表されるキノン誘導体を含有する感光層を設けたものである。また、本発明に係る第2の電子写真感光体は、導電性基体上に、一般式(2)：

【0020】

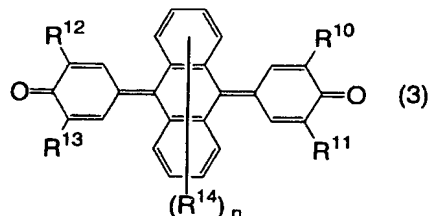
【化10】



【0021】(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は同一または異なって、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のアルキル基を有することのある炭素数が6～12のアリール基を示す。 m は0～4の整数を表す。)で表されるキノン誘導体を含有する感光層を設けたものである。さらに、本発明に係る第3の電子写真感光体は、導電性基体上に、一般式(3)：

【0022】

【化11】



【0023】(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は同一または異なって、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のアルキル基を有することのある炭素数が6～12のアリール基を示す。 n は0～4の整数を表す。)で表されるキノン誘導体を含有する感光層を設けたものである。本発明の電子写真感光体において電子輸送剤として用いられる、前記一般式(1)で表されるキノン誘導体(ターフェノキノン誘導体)は、前述のように、従来の代表的な電子輸送剤であるジフェノキノン誘導体よりも、そのキノン官能基の方向に π 電子共役系が拡張されているとともに、分子骨格の中心に電子受容性の高いフラン環やチオフェン環が導入されていることから、極めて広い π 電子共役平面を有しており、それゆえ、上記キノン誘導体(1)は分子全体としてその電子受容性が極めて優れたものとなっている。

【0024】さらに、分子骨格の中心に5員環のフラン環やチオフェン環が存在することから、 π 電子共役系の平面性が維持されつつも、前記5員環の部分で分子が屈曲し、ジフェノキノン誘導体よりも分子全体の対称性が低下している。それゆえ、上記キノン誘導体(1)は、分子の両端にアルキル基やフェニル基等が置換していることと相俟って、溶解性が高く、かつ結着樹脂との相溶性が良好なものとなっており、感光層中に均一に分散させるものとなっている。

【0025】同じく、本発明の電子写真感光体において電子輸送剤として用いられる、前記一般式(2)および(3)で表されるキノン誘導体は、従来の代表的な電子輸送剤であるジフェノキノン誘導体よりも、そのキノン官能基の方向に π 電子共役系が拡張されているとともに、さらに分子骨格の中心において、キノン官能基を構成するベンゼン環と略同一平面上でかつキノン官能基の芳香と直交する方向にも π 電子共役系が拡張されていることから、前記一般式(1)のキノン誘導体と同様に、極めて広い π 電子共役平面を有する。それゆえ、上記キノン誘導体(2)および(3)も、分子全体としてその電子受容性が極めて優れたものとなっている。

【0026】さらに加えて、上記キノン誘導体(1)～(3)は、電荷発生剤とのマッチングに優れており、当該電荷発生剤からの電子の注入が円滑に行われる。従って、キノン誘導体(1)～(3)は、低電界であっても優れた電荷輸送性を示し、電子写真感光体における電子輸送剤として好適である。しかも、キノン誘導体(1)～(3)は、正孔輸送剤と電荷移動錯体を形成しないため、特に

電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用した単層型の感光層において好適に用いられる。

【0027】前記キノン誘導体(1)～(3)を含有する感光層は、低電界での電子輸送性に優れているとともに、感光層中で電子と正孔とが再結合する割合が低く、見かけの電荷発生効率が実際の値に近づく結果、かかる感光層を有する感光体の感度が向上する。また、感光体の残留電位も低くなり、繰り返し露光を行った際の安定性や耐久性も向上する。特に、前記キノン誘導体(1)～(3)は、前述のように正孔輸送剤と電荷移動錯体を形成しないため、同一の感光層中に電子輸送剤と正孔輸送剤とを含有する単層型の感光体に使用した際に、より高感度の感光体を得ることができる。

【0028】本発明の電子写真感光体において、感光層が、キノン誘導体(1)～(3)（電子輸送剤）とともに、電子受容体として、酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$ Vである化合物を含有するときは、感光体の感度がさらに向上する。これは、前記電子受容体が電荷発生剤から電子を引き抜いて、電子輸送剤であるキノン誘導体(1)～(3)に伝達することにより、電荷発生剤からキノン誘導体(1)～(3)への電子の注入がさらに円滑になるためと推測される。

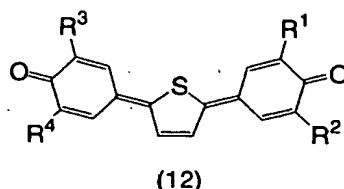
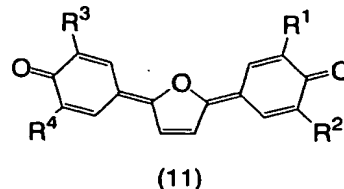
【0029】前記電子受容体には、特にキノン誘導体(1)～(3)との組合せ等を考慮すると、前記一般式(EA1)で表されるジフェノキノン誘導体または前記一般式(EA2)で表されるベンゾキノン誘導体のうち、酸化還元電位が上記範囲を満足するものを用いるのが好ましい。

【0030】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る電子写真感光体について詳細に説明する。本発明の電子写真感光体において電子輸送剤として用いられるキノン誘導体のうち、前記一般式(1)で表されるキノン誘導体（ターフェノキノン誘導体）は、具体的には、一般式(11)および(12)で表される。

【0031】

【化12】



【0032】（式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同じである。）

前記一般式(1)，(11)および(12)中、基 $R^1 \sim R^4$ に相当する炭素数1～4のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、i-プロピル、s-ブチル、t-ブチル等の基が挙げられる。また、炭素数6～12のアリール基としては、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル等の基が挙げられる。前記アリール基は、さらに炭素数1～4のアルキル基を有することがあり、かかるアリール基としては、例えば(o-, m-, p-)トリル、(o-, m-, p-)クメニル、2, 3-キシリル、メシチル等の基が挙げられる。前記アリール基に置換したアルキル基の数や置換位置は、特に限定されるものではない。

【0033】上記キノン誘導体(1)のより具体的な例を、基Aが酸素原子である場合（一般式(11)）と、基Aが硫黄原子である場合（一般式(12)）とに分けて、表1に示す。なお、本発明の電子写真感光体に使用可能なキノン誘導体(1)は、これらに限定されるものではない。

【0034】

【表1】

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A = O 一般式(11)				
11-1	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu
11-2	Ph	Ph	Ph	Ph
11-3	Me	Me	t-Bu	t-Bu
11-4	i-Pr	t-Bu	i-Pr	t-Bu
11-5	t-Bu	t-Bu	Ph	Ph
11-6	Ph	Ph	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄
11-7	Ph	Ph	2-C ₆ H ₇	2-C ₆ H ₇
A = S 一般式(12)				
12-1	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu
12-2	Ph	Ph	Ph	Ph
12-3	Me	Me	t-Bu	t-Bu
12-4	i-Pr	t-Bu	i-Pr	t-Bu
12-5	t-Bu	t-Bu	Ph	Ph
12-6	Ph	Ph	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄
12-7	Ph	Ph	2-C ₆ H ₇	2-C ₆ H ₇

【0035】表1中、“Me”はメチル基を、“i-Pr”はイソプロピル基を、“t-Bu”はt-ブチル基を、“Ph”はフェニル基を、“p-CH₃C₆H₄”はp-トリル基を、“2-C₆H₇”は2-ナフチル基を、それぞれ示す。一方、前記一般式(2)および(3)中、基R⁵～R¹⁴に相当する炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルキル基を有する炭素数6～12のアリール基としては、

一般式(1)で表されるキノン誘導体の置換基として例示したものと同様な基が挙げられる。

【0036】上記キノン誘導体(2)およびキノン誘導体(3)のより具体的な例を表2に示す。なお、本発明の電子写真感光体に使用可能なキノン誘導体(2)および(3)は、これらに限定されるものではない。

【0037】

【表2】

	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
2-1	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu	(m = 0)
2-2	Ph	Ph	Ph	Ph	(m = 0)
2-3	Me	Me	t-Bu	t-Bu	2-(t-Bu)
2-4	i-Pr	t-Bu	i-Pr	t-Bu	(m = 0)
2-5	t-Bu	t-Bu	Ph	Ph	(m = 0)
2-6	Ph	Ph	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(m = 0)
2-7	Ph	Ph	2-C ₆ H ₇	2-C ₆ H ₇	(m = 0)
	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴
3-1	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu	2-(t-Bu)
3-2	Ph	Ph	Ph	Ph	(n = 0)
3-3	Me	Me	t-Bu	t-Bu	2,7-di(t-Bu)
3-4	i-Pr	t-Bu	i-Pr	t-Bu	(n = 0)
3-5	t-Bu	t-Bu	Ph	Ph	(n = 0)
3-6	Ph	Ph	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(n = 0)
3-7	Ph	Ph	2-C ₆ H ₇	2-C ₆ H ₇	(n = 0)

【0038】表2中、“Me”、“i-Pr”、“t-Bu”、“Ph”、“p-CH₃C₆H₄”および“2-C₆H₇”は前記と同じである。R⁹欄の“2-(t-Bu)”は、ナフタレン環の2位にt-Bu基が置換していることを示す。“R¹⁴欄の2,7-di(t-Bu)”はアントラセン環の2位と7位の2ヶ所にt-Bu基が置換していることを示す。また、R⁹欄の“m =

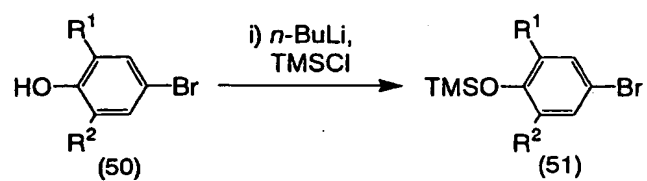
0”およびR¹⁴欄の“n = 0”は、基R⁹や基R¹⁴が置換していないことを示す。

【0039】一般式(1)で表されるキノン誘導体について、その合成方法を反応式(I)～(IV)に示す。

【0040】

【化13】

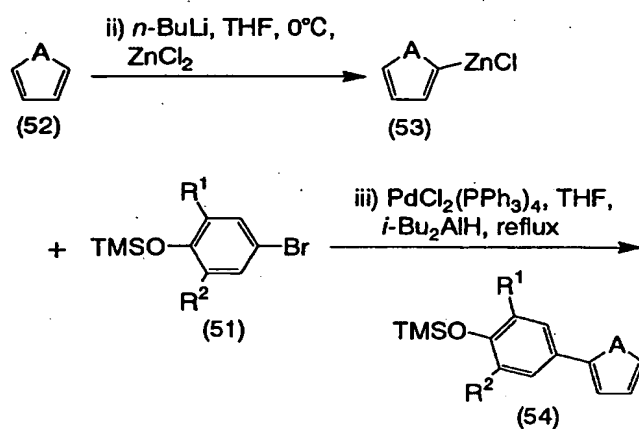
反応式(I)



【0041】

【化14】

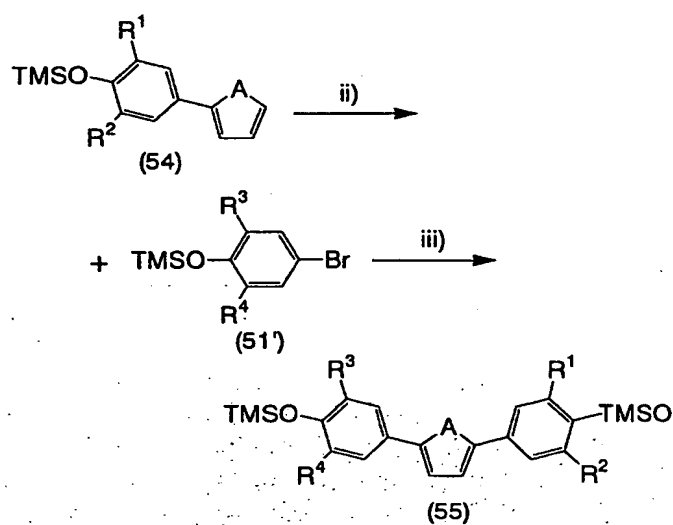
反応式(II)



【0042】

【化15】

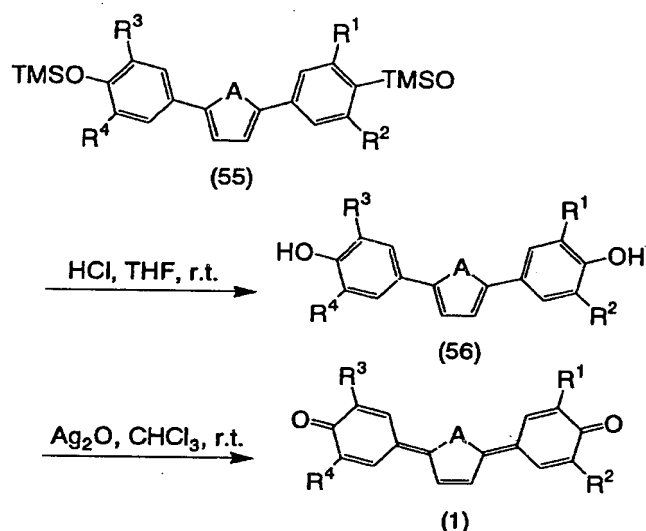
反応式(III)



【0043】

【化16】

反応式(IV)



【0044】(式(I)～(IV)中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。“n-Bu”はn-ブチル基を、“TMS”はトリメチルシリル基を、“THF”はテトラヒドロフランを、“Ph”はフェニル基をそれぞれ示す。)すなわち、キノン誘導体(1)は、例えば以下の手順で合成することができる。なお、下記の(i)～(iii)は上記反応式(I)～(III)中の記載に対応したものである。

【0045】反応式(I)：まず、2位および6位に置換基 R^1 、 R^2 を有する4-ブromoフェノール誘導体(50)を出発物質とし、(i)冷却下、かつn-ブチルリチウムの存在下において、トリメチルシリルクロライドとを反応させることにより、水酸基が保護基(トリメチルシリル基)によって置換された化合物(51)を合成する。

反応式(II)：次いで、(ii)n-ブチルリチウムの存在下、化合物(52)(すなわち、フランまたはチオフェン)に塩化亜鉛を反応させて化合物(53)を合成し、さらに(ii)ジイソブチルアルミニウムハイドライド(DIBAL-H)の存在下、前記化合物(51)と反応させて、化合物(54)を合成する。

【0046】反応式(III)：この化合物(54)に対し、上記(ii)に示すように、n-ブチルリチウムの存在下で塩化亜鉛を反応させ、さらに上記(iii)に示すように、DIBAL-Hの存在下で化合物(53)と反応させることにより、化合物(55)を得る。なお、化合物(53)は、化合物(50)の置換基 R^1 、 R^2 を R^3 、 R^4 に変えたほかは、上記反応式(I)と同様にして合成したものである。

反応式(IV)：こうして得られた化合物(55)を過剰量の濃塩酸等と反応させることにより、保護基(トリメチルシリル基)を取り去った粗生成物(56)を得、さらにこれを過剰量の酸化銀等で酸化することにより、キノン誘導体(1)が得られる。

【0047】上記反応式(II)において、化合物(52)とし

てフランを用いた場合には、前記一般式(11)で表されるキノン誘導体を合成することができ、チオフェンを用いた場合には、前記一般式(12)で表されるキノン誘導体を合成することができる。一般式(2)で表されるキノン誘導体について、その合成方法を反応式(V)に示す。

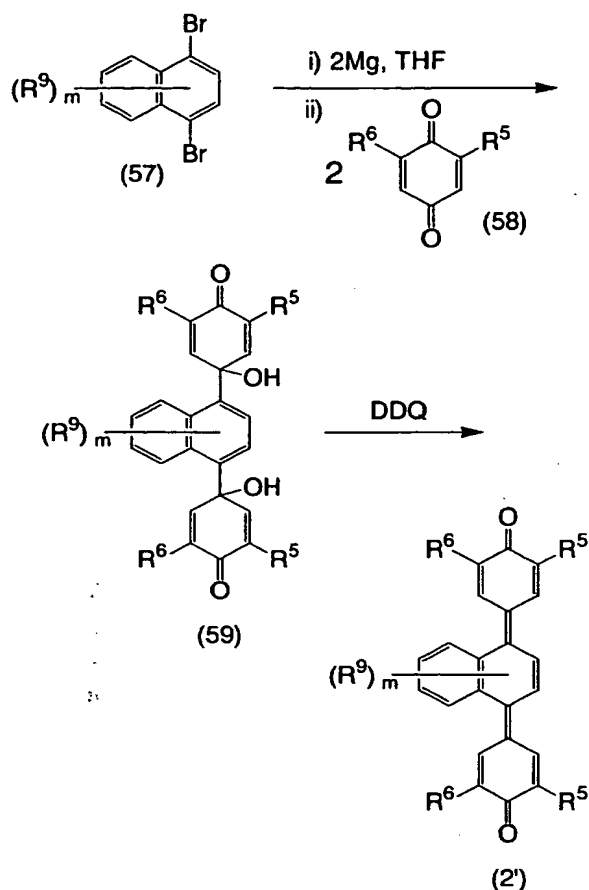
【0048】

【化17】

15

16

反応式(v)



【0049】(式(V) 中、 R^5 、 R^6 、 R^9 および m は前記と同じである。)

すなわち、キノン誘導体(2) は、例えば以下の手順で合

成することができる。まず、1, 4-ジブロモナフタレン誘導体(57)を出発物質とし、このTHF溶液に、窒素雰囲気下にてマグネシウムを加えることにより、Grignard試薬を調製する。次いで、2位および6位に置換基 R^5 、 R^6 を有する1, 4-ベンゾキノン誘導体(58)を加えて還流し、反応させる。反応後、反応液をろ過して不要物を除去した後、塩酸水等に注いで、クロロホルム等の有機溶媒で抽出することにより、化合物(59)を得る。

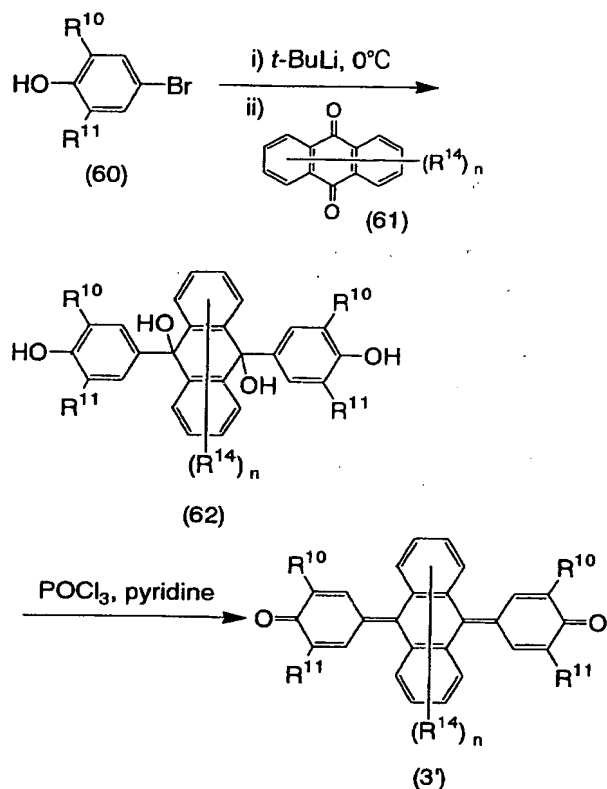
【0050】次に、粗生成物(化合物(59))のクロロホルム溶液にDDQ(2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン)を過剰量加えて数時間攪拌する。さらに、攪拌後、溶媒を留去してシリカゲルカラムで精製し、ヘキサンで再結晶を行う。こうして、式(2')で表されるキノン誘導体が得られる。上記の合成例では基 R^5 と基 R^7 、基 R^6 と基 R^8 が同一である対称のキノン誘導体が得られるが、基 R^5 と基 R^7 、基 R^6 と基 R^8 が異なる非対称のキノン誘導体を合成するには、1当量のマグネシウムを加えてGrignard試薬を調製し、1当量の化合物(58)〔2位および6位に置換基 R^5 、 R^6 を有する1, 4-ベンゾキノン誘導体〕と反応させた後、さらにGrignard試薬を調製し、別の化合物(58)〔2位および6位に置換基 R^7 、 R^8 を有する1, 4-ベンゾキノン誘導体〕と反応させればよい。すなわち、置換基の異なる2種類のベンゾキノン誘導体を用いて、2段階で反応を進行させればよい。

【0051】一般式(3)で表されるキノン誘導体について、その合成方法を反応式(VI)に示す。

【0052】

【化18】

反応式(VI)



【0053】(式(VI)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} および n は前記と同じである。)

すなわち、キノン誘導体(3)は、例えば以下の手順で合成することができる。まず、2位および6位に置換基 R^{10} 、 R^{11} を有する4-ブロモフェノール誘導体(60)を出発物質とし、このTHF溶液に、窒素雰囲気下にて t -ブチルリチウム-ペンタン溶液を加えて攪拌する。さらに、置換基 R^{14} を有するアントラキノン誘導体(61)を加えて攪拌し、反応させる。反応後、反応液を塩酸水等に注いで、クロロホルム等の有機溶媒で抽出することにより、化合物(62)を得る。

【0054】次に、化合物(62)のピリジン溶液を 80°C に加熱し、オキシ塩化リンを滴下して加熱攪拌する。反応後、反応液を塩酸水等に注ぎ、クロロホルム等の有機溶媒で抽出する。さらに、乾燥、溶媒留去後、クロロホルムで再結晶を行う。こうして、式(3')で表されるキノン誘導体が得られる。上記の合成例では、基 R^{10} 、 R^{11} が左右対称のキノン誘導体が得られるが、左右非対称のキノン誘導体を合成するには、あらかじめアントラキノン誘導体(61)の一方のカルボニル酸素をシアノトリメチルシラン $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}]$ 等の保護基で置換しておけばよい。

【0055】本発明の電子写真感光体は、前述のように、前記一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体を電子輸送剤として含有する感光層を、導電性基体上に設け

たものである。かかる感光層は、単層型および積層型の、いずれの電子写真感光体にも適用できるが、キノン誘導体(1)～(3)の使用による効果は、特に単層型感光体において顕著に現れる。

【0056】単層型感光体は、導電性基体上に、少なくとも、電子輸送剤であるキノン誘導体(1)～(3)と電荷発生剤と結着樹脂とを含有する単一の感光層を設けたものである。かかる単層型の感光層は、単独の構成で正負いずれの帯電にも対応できるが、負極性コロナ放電を用いる必要のない正帯電型で使用するのが好ましい。この単層型感光体は、層構成が簡単で生産性に優れていること、感光層の被膜欠陥が発生するのを抑制できること、層間の界面が少ないので光学的特性を向上できること等の利点を有する。

【0057】電子輸送剤である上記キノン誘導体(1)～(3)を、正孔輸送性に優れた正孔輸送剤と併用した単層型の感光体は、前述のように、キノン誘導体(1)～(3)と正孔輸送剤との相互作用が生じないため、両輸送剤を高濃度で同一の感光層中に含有させても、電子輸送および正孔輸送がそれぞれ効率よく行うことができ、高感度の感光体を得ることができる。一方、積層型感光体は、導電性基体上に、電荷発生剤を含有する電荷発生層と、電荷輸送剤を含有する電荷輸送層とをこの順で、あるいは逆の順で積層したものである。但し、電荷発生層は電荷輸送層に比べて膜厚がごく薄いので、その保護のため

には、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成するのが好ましい。

【0058】積層型感光体は、上記電荷発生層と電荷輸送層との形成順序と、電荷輸送層中で使用する電荷輸送剤の種類とによって、正負いずれの帯電型となるかが選択される。例えば、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成した層構成において、電荷輸送層中の電荷輸送剤として上記キノン誘導体(1)～(3)のような電子輸送剤を使用したときは、正帯電型の感光体になる。この場合、電荷発生層には正孔輸送剤を含有させてもよい。なお、上記の層構成において、電荷輸送層中の電荷輸送剤として正孔輸送剤を使用したときは、負帯電型の感光体になる。この場合、電荷発生層には電子輸送剤を含有させてもよい。

【0059】本発明の感光体においては、前記一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体(電子輸送剤)とともに、他の電子輸送剤を電子受容体として感光層中に含有させてもよい。特に、電子受容体の酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$ Vであるときは、残留電位が大きく低下して、感光体の感度がより向上するという効果が得られる。酸化還元電位が上記範囲にある電子受容体(他の電子輸送剤)は、そのLUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital、最低空軌道)のエネルギー準位が電荷発生剤のそれよりも低いため、光照射による電荷発生剤での電子(−)と正孔(+)とのイオン対の生成時に、電荷発生剤から効率よく電子を引き抜く(すなわち、電子受容体として作用する)。このため、電子と正孔の再結合によるイオン対の消失の割合が減少して、電荷発生効率が向上する。また、上記電子受容体は、電荷発生剤から引き抜いた電子を、主たる電子輸送剤であるキノン誘導体(1)～(3)に効率よく伝達する働きもする。このため、キノン誘導体(1)～(3)と電子受容体との併用系では、電荷発生剤からの電子の注入と輸送がスムーズに行われ、感光体の感度がさらに向上する。

【0060】電子受容体(他の電子輸送剤)の酸化還元電位が -0.8 Vよりも大きいときは、トラップ・脱トラップを繰り返しながら移動する電子を脱トラップが不可能なレベルに落とし込み、キャリヤトラップを生じさせるおそれがある。このキャリヤトラップは電子輸送の妨げとなるため、感光体の感度が低下する原因となる。逆に、電子受容体の酸化還元電位が -1.4 Vより小さいときは、LUMOのエネルギー準位が電荷発生剤よりも高くなり、前記イオン対の生成時に電子が他の電子輸送剤に移動しなくなる結果、電荷発生効率の向上につながらなくなるおそれがある。なお、電子受容体の酸化還元電位は、感光体の感度を考慮すると、前記範囲内でも特に $-0.85 \sim -1.00$ Vであるのが好ましい。

【0061】酸化還元電位は、図5に示すように、牽引電圧(V)と電流(μ A)との関係から同図に示す E_1 と E_2 を求め、次式を用いて算出した。

$$\text{酸化還元電位 (V)} = (E_1 + E_2) / 2$$

上記牽引電圧(V)および電流(μ A)は、以下の材料を調合した測定溶液を用い、3電極式のサイクリックボルタメトリーにて測定した。

電極：作用電極(グラッシーカーボン電極)、対極(白金電極)

参照電極：銀硝酸電極(0.1 mol/L AgNO_3 - アセトニトリル溶液)

測定溶液 電解質：過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム...0.1モル

測定物質：電子輸送剤...0.001モル

溶剤： CH_2Cl_2 ...1ミリリットル

電子受容体としては、酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$ Vの範囲内にある化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば前記一般式(EA1)で表されるジフェノキノン誘導体、前記一般式(EA2)で表されるベンゾキノン誘導体のほか、アントラキノン誘導体、マロニトリル誘導体、チオピラン誘導体、トリニトロチオキサントニ誘導体、3, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン誘導体、ジニトロアントラセン誘導体、ジニトロアクリジン誘導体、ニトロアントラキノン誘導体、ジニトロアントラキノン誘導体等の、電子受容性を有する種々の化合物を用いることができる。

【0062】本発明のキノン誘導体(1)～(3)との組合せ等を考慮すると、上記例示の電子受容体の中でも、一般式(EA1)で表されるジフェノキノン誘導体、または一般式(EA2)で表されるベンゾキノン誘導体を用いるのが好ましい。前記一般式(EA1)および(EA2)中の基 $R^A \sim R^B$ に相当する炭素数1～4のアルキル基や、炭素数6～12のアリール基としては、キノン誘導体(1)～(3)の置換基として例示したものと同様な基が挙げられる。

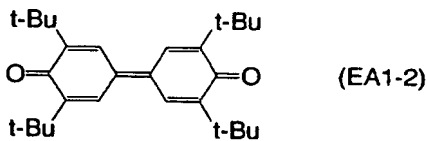
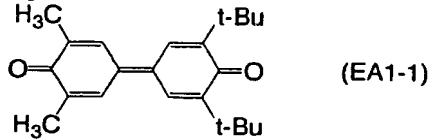
【0063】炭素数6～12のアラルキル基としては、例えばベンジル、フェネチル、 α -メチルベンジル、スチリル、シンナミル等の基が挙げられる。炭素数3～10のシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等の基が挙げられる。炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ等の基が挙げられる。炭素数1～4のアルキル基を有することのあるアミノ基としては、例えばアミノのほか、モノメチルアミノ、ジメチルアミノ、モノエチルアミノ、ジエチルアミノ等の基が挙げられる。

【0064】また、一般式(EA1)における基 $R^A \sim R^D$ 、および一般式(EA2)における基 $R^E \sim R^H$ は、それぞれ2つ以上が同一の基であるのが好ましいが、これに限定されるものではない。上記ジフェノキノン誘導体(EA1)の具体例としては、例えば下記式(EA1-1)で表される3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ(t-ブチル)-

4, 4'-ジフェノキノン (酸化還元電位 -0.86 V)、下記式(EA1-2) で表される 3, 3', 5, 5'-テトラ (t-ブチル) -4, 4'-ジフェノキノン (酸化還元電位 -0.94 V) のほか、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジ (t-ブチル) -4, 4'-ジフェノキノン、3, 5'-ジメチル-3', 5'-ジ (t-ブチル) -4, 4'-ジフェノキノン等が挙げられる。

【0065】

【化19】

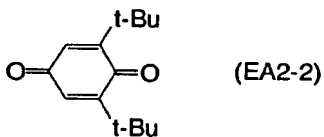
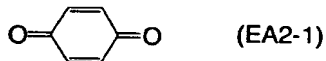


【0066】 (上記式中、“t-Bu”はt-ブチル基を示す。)

また、上記ベンゾキノ誘導体(EA2) の具体例としては、例えば式(EA2-1) で表される p-ベンゾキノ (酸化還元電位 -0.81 V)、式(EA2-2) で表される 2, 6-ジ (t-ブチル) -p-ベンゾキノ (酸化還元電位 -1.31 V) 等が挙げられる。

【0067】

【化20】



【0068】 (上記式中、“t-Bu”はt-ブチル基を示す。)

本発明の電子写真感光体においては、キノ誘導体(1) ~ (3) や上記電子受容体のほか、従来公知の他の電子輸送剤を感光層中に含有してもよい。かかる他の電子輸送剤としては、例えばマロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノ、ジニトロアントラキノ、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブromo無水マレイン酸等が挙げられる。

【0069】 本発明の電子写真感光体に用いられる電荷発生剤、正孔輸送剤および結着樹脂は次のとおりである。

〔電荷発生剤〕 本発明に用いられる電荷発生剤としては、例えば無金属フタロシアニン (PCH₂)、オキソチタニルフタロシアニン (PcTiO)、ペリレン系顔料、ビスアゾ系顔料、ジチオクトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、ピリリウム塩、アンサンスロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料といった有機光導電体や、セレン、セレン-テルル、セレン-ヒ素、硫化カドミウム、アモルファスシリコンといった無機光導電材料等の、従来公知の電荷発生剤を用いることができる。

【0070】 上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。上記例示の電荷発生剤のうち、特に半導体レーザー等の光源を使用したレーザービームプリンタやファクシミリ等のデジタル光学系の画像形成装置には、700nm以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニン (PCH₂) やオキソチタニルフタロシアニン (PcTiO) 等のフタロシアニン系顔料が好適に用いられる。なお、上記フタロシアニン系顔料の結晶形については特に限定されず、種々のものを使用できる。

【0071】 一方、ハロゲンランプ等の白色の光源を使用した静電式複写機等のアナログ光学系の画像形成装置には、可視領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えばペリレン系顔料やビスアゾ系顔料等が好適に用いられる。

〔正孔輸送剤〕 本発明において用いられる正孔輸送剤としては、例えばN, N, N', N'-テトラフェニルベンジジン誘導体、N, N, N', N'-テトラフェニルフェニレンジアミン誘導体、N, N, N', N'-テトラフェニルナフチレンジアミン誘導体、N, N, N', N'-テトラフェニルフェナントリレンジアミン誘導体、2, 5-ジ (4-メチルアミノフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9- (4-ジエチルアミノスチリル) アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3- (p-ジメチルアミノフェニル) ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の、含窒素環式化合物や、縮合多環式化合物が挙げられる。

【0072】 本発明において、正孔輸送剤は1種のみを用いるほか、2種以上を混合して用いてもよい。また、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する正孔輸送剤

を用いる場合には、結着樹脂は必ずしも必要でない。

【結着樹脂】上記各成分を分散させるための結着樹脂は、従来より感光層に使用されている種々の樹脂を使用することができる。例えばスチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、アイオノマー、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアルキルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂；シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂；エポキシアクリレート、ウレタンーアクリレート等の光硬化型樹脂等の樹脂が使用可能である。

【0073】感光層には、上記各成分のほかに、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、従来公知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。

【0074】次に、本発明に係る電子写真感光体の製造方法について説明する。本発明における単層型感光体は、一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体(電子輸送剤)、電荷発生剤、結着樹脂、さらに必要に応じて正孔輸送剤を適当な溶媒に溶解または分散させ、得られた塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させることで形成される。上記単層型感光体において、電荷発生剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部の割合で配合すればよい。電子輸送剤は、結着樹脂100重量部に対して5～100重量部、好ましくは10～80重量部の割合で配合すればよい。また、正孔輸送剤は、結着樹脂100重量部に対して5～500重量部、好ましくは25～200重量部の割合で配合すればよい。なお、電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用する場合において、電子輸送剤と正孔輸送剤との総量は、結着樹脂100重量部に対して20～500重量部、好ましくは30～200重量部とするのが適当である。単層型の感光層に、所定の酸化還元電位を有する電子受容体を含有させる場合は、当該電子受容体を結着樹脂100重量部に対して0.1～40重量部、好ましくは0.5～20重量部で配合するのが適当である。

【0075】単層型感光体における感光層の厚さは5～

100 μ m、好ましくは10～50 μ mである。本発明における積層型感光体は、まず導電性基体上に、蒸着または塗布などの手段によって、電荷発生剤を含有する電荷発生層を形成し、次いでこの電荷発生層上に、一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体(電子輸送剤)と結着樹脂とを含む塗布液を塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することによって作製される。

【0076】上記積層型感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生剤と結着樹脂とは、種々の割合で使用する事ができるが、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤を5～1000重量部、好ましくは30～500重量部の割合で配合するのが適当である。電荷発生層に正孔輸送剤を含有させる場合は、正孔輸送剤の割合を結着樹脂100重量部に対して10～500重量部、好ましくは50～200重量部とするのが適当である。

【0077】電荷輸送層を構成する電子輸送剤と結着樹脂とは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で種々の割合で使用する事ができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100重量部に対して、電子輸送剤を10～500重量部、好ましくは25～200重量部の割合で配合するのが適当である。電荷輸送層に、所定の酸化還元電位を有する電子受容体を含有させる場合は、当該電子受容体の割合を結着樹脂100重量部に対して0.1～40重量部、好ましくは0.5～20重量部とするのが適当である。

【0078】積層型感光体における感光層の厚さは、電荷発生層が0.01～5 μ m程度、好ましくは0.1～3 μ m程度であり、電荷輸送層が2～100 μ m、好ましくは5～50 μ m程度である。単層型感光体においては、導電性基体と感光層との間に、また積層型感光体においては、導電性基体と電荷発生層との間、導電性基体と電荷輸送層との間または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

【0079】上記感光層が形成される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えば鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が挙げられる。

【0080】導電性基体の形状は、使用する画像形成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して十分な機械的強度を有するものが好ましい。前記感光層を塗布の方法により形成する場合

には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、結着樹脂等を適当な溶剤とともに、公知の方法、例えばローミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散機等を用いて分散混合して分散液を調整し、これを公知の手段により塗布して乾燥させればよい。

【0081】上記分散液を作るための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンのケトン類；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶剤は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

【0082】さらに、電荷輸送剤や電荷発生剤の分散性、感光層表面の平滑性を良くするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

【0083】

【実施例】以下、参考例、実施例および比較例を挙げて、本発明を説明する。

【キノン誘導体の合成】

参考例 1

(a) 4-ブロモ-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール 4.4 g (50 mmol) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を-78℃に冷却して、窒素雰囲気下で、*n*-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 34 mL (55 mmol) を加え、さらにトリメチルシリルクロライドを加えることにより、水酸基をトリメチルシリル基で保護した 4-ブロモ-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール (51') を得た。収量 25 g、収率 70%。【前記反応式 (I) 参照】

(b) 次に、フラン 290 mg (4.2 mmol) の THF 溶液を 0℃に冷却し、窒素雰囲気下で、*n*-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 2.3 mL (4.2 mmol) を加え、さらに塩化亜鉛 0.6 g (4.2 mmol) を加えた。こうして、式 (53) で表される化合物の基 A が酸素原子 (O) である化合物 (53') の THF 溶液を得た。【前記反応式 (II) 参照】

(c) 一方、別の反応容器に入れたビストリフェニルホスフィン塩化パラジウム錯体 150 mg の THF 溶液に、ジイソブチルアルミニウムハイドライド (DIBAL-H) の 1.0 M ヘキサン溶液 0.5 mL (0.5 mmol) を加えて、活性種である 0 価パラジウムを生成させ

た後、これに、上記 (a) の反応によって得られた化合物 (51') と、上記 (b) の反応によって得られた化合物 (53') とを加えて、2 時間還流撹拌した。

【0084】反応後、生成物を水に注いでクロロホルムで抽出し、再結晶することによって、式 (54) で表される化合物の基 A が酸素原子である、白色の固体化合物 (54') を得た。【前記反応式 (II) 参照】

(d) 次に、上記 (c) と同様にして、活性種である 0 価パラジウムを生成させた後、これに、上記固体化合物 (54') と、上記 (a) と同じ反応にて得た化合物 (51') とを加えて 2 時間還流撹拌し、さらに上記 (c) と同様にして生成物の抽出、再結晶を行うことにより、式 (55) で表される化合物の基 A が酸素原子である、白色の固体化合物 (55') を得た。【前記反応式 (III) 参照】

(e) 上記固体化合物 (55') の THF/水混合溶液に、過剰量の濃塩酸を滴下して数時間撹拌した後、反応生成物を水に注いでクロロホルムで抽出し、乾燥および溶媒留去を行うことにより、式 (56) で表される化合物の基 A が酸素原子である、粗生成物 (56') を得た。

【0085】さらに、この粗生成物 (56') のクロロホルム溶液に過剰量の酸化銀を加えて酸化させ、反応後、ろ過し、シリカゲルカラムで精製 (クロロホルム/ヘキサン = 1/1) して、クロロホルムで再結晶を行うことにより、式 (11-1) で表されるキノン誘導体を得た。【前記反応式 (IV) 参照】

全収率 20%、濃紫色結晶、融点 259~260℃。キノン誘導体 (11-1) の ¹H-NMR スペクトルを図 1 に示す。

【0086】参考例 2

上記参考例 1 の (a) で使用した 4-ブロモ-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール (51') に代えて、4-ブロモ-2, 6-ジフェニルフェノール 50 mmol を使用したほかは、参考例 1 の (a) ~ (e) と同様にして反応を行うことにより、式 (11-2) で表されるキノン誘導体を得た。このキノン誘導体 (11-2) の融点は 274~275℃であった。

【0087】参考例 3

上記参考例 1 の (b) で使用したフランに代えて、チオフェン 4.2 mmol を使用したほかは、参考例 1 の (a) ~ (e) と同様にして反応を行うことにより、式 (12-1) で表されるキノン誘導体を得た。全収率 15%、融点 272~274℃。キノン誘導体 (12-1) の ¹H-NMR スペクトルを図 2 に示す。

【0088】参考例 4

上記参考例 1 の (a) で使用した 4-ブロモ-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール (51') に代えて、4-ブロモ-2, 6-ジフェニルフェノール 50 mmol を使用し、さらに上記参考例 1 の (b) で使用したフランに代えて、チオフェン 4.2 mmol を使用したほかは、参考例 1 の (a) ~ (e) と同様にして反応を行うことにより、式 (1

2-2)で表されるキノン誘導体を得た。このキノン誘導体(12-2)の融点は287~289℃であった。

【0089】参考例5

1, 4-ジプロモナフタレン3.9g(14mmol)のTHF溶液に、窒素雰囲気下にてマグネシウム1.4g(57mmol)を加えて、Grignard試薬を調製した。次いで、2, 6-ジ-*t*-ブチル-1, 4-ベンゾキノン4.08g(18mmol)を加えて、1時間撹拌還流した。反応後、反応液をろ過して不要物を除去した後、塩酸水に注いで、クロロホルムで抽出することにより、薄褐色のオイル状化合物を得た。

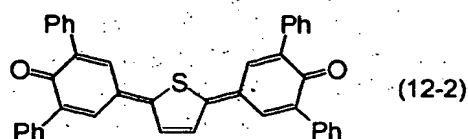
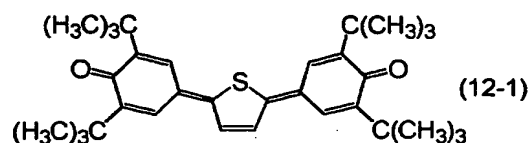
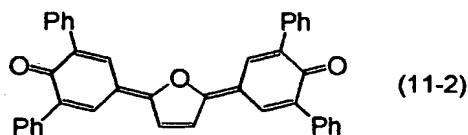
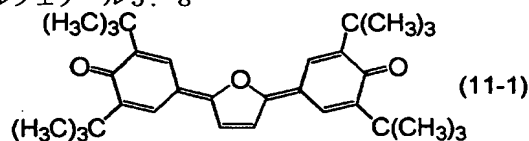
【0090】次に、上記粗生成物のクロロホルム溶液にDDQ(2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノー-1, 4-ベンゾキノン)を過剰量加えて数時間撹拌した。さらに、撹拌後、溶媒を留去してシリカゲルカラムで精製し、ヘキサンで再結晶を行った。こうして、式(2-1)で表されるキノン誘導体を得た。全収率10%、暗緑色結晶、融点181~183℃。キノン誘導体(2-1)の¹H-NMRスペクトルを図3に示す。

【0091】参考例6

4-ブromo-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール5.8

20

【化21】



【0095】

【化22】

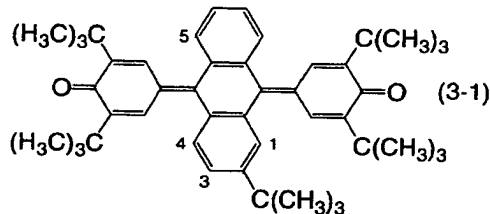
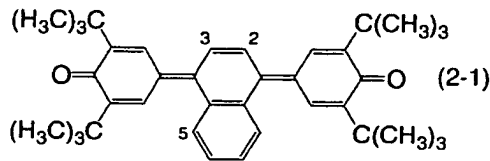
g(20mmol)のTHF溶液に、0℃、窒素雰囲気下にて、1.5Mの*t*-ブチルリチウム-ペンタン溶液40ml(60mmol)を加えて1時間撹拌した。さらに、2位に*t*-ブチル基を有するアントラキノン0.3当量(6mmol)を加えて2時間撹拌した。反応後、反応液を塩酸水に注いで、クロロホルムで抽出し、再沈から黄色の固体化合物を得た。

【0092】次に、上記固体化合物1g(1.6mmol)のピリジン溶液を80℃に加熱し、オキシ塩化リン5.8g(20mmol)を滴下して、さらに数時間加熱撹拌した。反応後、反応液を塩酸水に注ぎ、クロロホルムで抽出し、さらに乾燥、溶媒留去を行った後、クロロホルムで再結晶を行った。こうして、式(3-1)で表されるキノン誘導体を得た。全収率55%、橙色結晶、融点275℃(分解)。

【0093】キノン誘導体(3-1)の¹H-NMRスペクトルを図4に示す。なお、上記参考例1~6で得られたキノン誘導体の化学構造は次のとおりである。

【0094】

29



【0096】（上記式中、“Ph” はフェニル基を示す。）

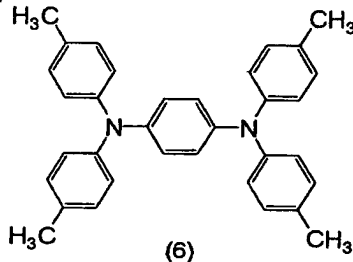
【電子写真感光体の製造】

実施例 1

電荷発生剤として無金属フタロシアニン顔料（PcH₂）を使用し、正孔輸送剤として式(6)：

【0097】

【化23】



【0098】で表されるフェニレンジアミン誘導体（4Me-PDA）を使用し、電子輸送剤として前記式(11-1)で表されるキノン誘導体を使用した。上記電荷発生剤5重量部、正孔輸送剤50重量部、電子輸送剤30重量部および結着樹脂（ポリカーボネート）100重量部を溶媒（テトラヒドロフラン）800重量部とともにボールミルにて50時間混合分散して、単層型感光層用の塗布液を作製した。次いでこの塗布液を導電性基材（アルミニウム素管）上にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥して、膜厚15～20μmの感光層を有する単層型電子写真感光体（デジタル光源用）を製造した。

【0099】実施例 2

電荷発生剤としてオキシチタニルフタロシアニン顔料（PcTiO）を用いたほかは、実施例1と同様にして単層型感光体（デジタル光源用）を製造した。

実施例 3

電荷発生剤として無金属フタロシアニン顔料（PcH

30

2）を使用し、電子輸送剤として前記式(11-1)で表されるキノン誘導体を使用した。

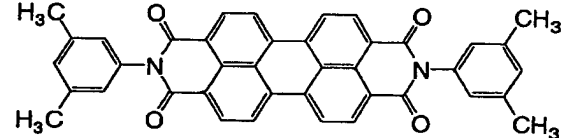
【0100】上記電荷発生剤100重量部および結着樹脂（ポリビニルブチラール）100重量部を溶媒（テトラヒドロフラン）2000重量部とともにボールミルにて50時間混合分散して、電荷発生層用の塗布液を作製した。次いで、この塗布液を導電性基材（アルミニウム素管）上にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥して、膜厚1μmの電荷発生層を形成した。次に、上記電子輸送剤100重量部および結着樹脂（ポリカーボネート）100重量部を溶媒（トルエン）800重量部とともにボールミルにて50時間混合分散して、電荷輸送層用の塗布液を作製した。次いで、この塗布液を上記電荷発生層上にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、積層型電子写真感光体（デジタル光源用）を得た。

【0101】実施例 4

電荷発生剤として式(7)：

【0102】

【化24】



(7)

【0103】で表されるペリレン系顔料を用いたほかは、実施例1と同様にして単層型電子写真感光体（アナログ光源用）を製造した。

実施例 5

電荷発生剤として、実施例4で用いたのと同じペリレン系顔料を用いたほかは、実施例3と同様にして積層型電子写真感光体（アナログ光源用）を製造した。

実施例 6～9

電荷発生剤として無金属フタロシアニン（PcH₂）を使用し、正孔輸送剤として、実施例1で用いたのと同じ前記式(HT1-1)で表されるベンジジン誘導体を使用し、電子輸送剤として前記式(11-1)で表されるキノン誘導体を使用した。

【0104】さらに、所定の酸化還元電位を有する電子受容体として、前記式(EA2-1)で表されるベンゾキノン誘導体（実施例6）、前記式(EA2-2)で表されるベンゾキノン誘導体（実施例7）、前記式(EA1-1)で表されるジフェノキノン誘導体（実施例8）、または前記式(EA1-2)で表されるジフェノキノン誘導体（実施例9）をそれぞれ使用した。上記電荷発生剤5重量部、正孔輸送剤50重量部、電子輸送剤30重量部、電子受容体10重量部および結着樹脂（ポリカーボネート）100重量部を溶媒（テトラヒドロフラン）800重量部とともにボ

ールミルにて50時間混合分散して、単層型感光層用の塗布液を作製した。次いでこの塗布液を導電性基材（アルミニウム素管）上にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥して、感光層の膜厚が15～20μmの単層型電子写真感光体（デジタル光源用）を製造した。

【0105】上記実施例1～9で得られた感光体のうち、デジタル光源用の感光体については下記の電気特性試験(A)を、アナログ光源用の感光体については下記の電気特性試験(B)をそれぞれ行って、各感光体の電気特性を評価した。電気特性試験(A)ジェンテック（GENTE C）社製のドラム感度試験機を用いて感光体の表面に印加電圧を加え、その表面を+700に帯電させた。次いで、露光光源としての、ハロゲンランプの白色光からバンドパスフィルタを用いて取り出した波長780nm（半値幅20nm、光強度16μW/cm²）の単色光を、前記感光体の表面に照射（照射時間80ミリ秒）して露光させ、露光開始から330ミリ秒経過した時点での表面電位を残留電位V_r（単位：V）として測定した。

【0106】電気特性試験(B)

露光光源としてハロゲンランプの白色光（光強度147μW/cm²）を使用し、照射時間を50ミリ秒としたほかは、上記電気特性試験(A)と同様にして残留電位V_r（V）を測定した。なお、残留電位V_rは、その値が小さいほど感度が優れていることを示す。

実施例10～18

電子輸送剤として、前記式(11-2)で表されるキノン誘導体を用いたほかは、実施例1～9と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0107】実施例10および11はデジタル光源用の単層型感光体、実施例12はデジタル光源用の積層型感光体、実施例13はアナログ光源用の単層型感光体、実施例14アナログ光源用の積層型感光体、実施例15～18は電子受容体を含有するデジタル光源用の単層型感光体である。

実施例19～27

電子輸送剤として、前記式(12-1)で表されるキノン誘導体を用いたほかは、実施例1～9と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0108】実施例19および20はデジタル光源用の単層型感光体、実施例21はデジタル光源用の積層型感光体、実施例22はアナログ光源用の単層型感光体、実施例23アナログ光源用の積層型感光体、実施例24～27は電子受容体を含有するデジタル光源用の単層型感光体である。

実施例28～36

電子輸送剤として、前記式(12-2)で表されるキノン誘導体を用いたほかは、実施例1～9と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0109】実施例28および29はデジタル光源用の単層型感光体、実施例30はデジタル光源用の積層型感光体、実施例31はアナログ光源用の単層型感光体、実施例32アナログ光源用の積層型感光体、実施例33～36は電子受容体を含有するデジタル光源用の単層型感光体である。

実施例37～45

電子輸送剤として、前記式(2-1)で表されるキノン誘導体を用いたほかは、実施例1～9と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0110】実施例37および38はデジタル光源用の単層型感光体、実施例39はデジタル光源用の積層型感光体、実施例40はアナログ光源用の単層型感光体、実施例41アナログ光源用の積層型感光体、実施例42～45は電子受容体を含有するデジタル光源用の単層型感光体である。

実施例46～54

電子輸送剤として、前記式(3-1)で表されるキノン誘導体を用いたほかは、実施例1～9と同様にして電子写真感光体を製造した。

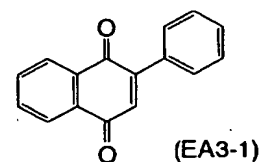
【0111】実施例46および47はデジタル光源用の単層型感光体、実施例48はデジタル光源用の積層型感光体、実施例49はアナログ光源用の単層型感光体、実施例50アナログ光源用の積層型感光体、実施例51～54は電子受容体を含有するデジタル光源用の単層型感光体である。

比較例1および10

電子輸送剤として、式(EA3-1)：

【0112】

【化25】



【0113】で表されるナフトキノン誘導体（比較例1）または前記式(EA1-1)で表されるジフェノキノン誘導体（比較例10）を用いたほかは、実施例1と同様にして単層型電子写真感光体（デジタル光源用）を製造した。

比較例2および11

電子輸送剤として、前記式(EA3-1)で表されるナフトキノン誘導体（比較例2）または前記式(EA1-1)で表されるジフェノキノン誘導体（比較例11）を用いたほかは、実施例2と同様にして単層型電子写真感光体（デジタル光源用）を製造した。

【0114】比較例3および13

電子輸送剤として、前記式(EA3-1)で表されるナフトキノン誘導体（比較例3）または前記式(EA1-1)で表され

るジフェノキノン誘導体（比較例 13）を用いたほかは、実施例 3 と同様にして積層型電子写真感光体（デジタル光源用）を製造した。

比較例 4 および 14

電子輸送剤として、前記式(EA3-1) で表されるナフトキノン誘導体（比較例 4）または前記式(EA1-1) で表されるジフェノキノン誘導体（比較例 14）を用いたほかは、実施例 4 と同様にして単層型電子写真感光体（アナログ光源用）を製造した。

【0115】比較例 5 および 16

電子輸送剤として、前記式(EA3-1) で表されるナフトキノン誘導体（比較例 4）または前記式(EA1-1) で表されるジフェノキノン誘導体（比較例 16）を用いたほかは、実施例 5 と同様にして積層型電子写真感光体（アナログ光源用）を製造した。

比較例 6～9

電子輸送剤として、前記式(EA3-1) で表されるナフトキノン誘導体を用いたほかは、実施例 6～9 と同様にして単層型電子写真感光体（デジタル光源用）を製造した。

【0116】なお、所定の酸化還元電位を有する他の電子輸送剤としては、前記式(EA2-1) で表されるベンゾキノン誘導体（比較例 6）、前記式(EA2-2) で表されるベンゾキノン誘導体（比較例 7）、前記式(EA1-1) で表されるジフェノキノン誘導体（比較例 8）または前記式(E

A1-2) で表されるジフェノキノン誘導体（比較例 9）を使用した。

比較例 12

電子輸送剤を配合しなかったほかは、実施例 1 と同様にして単層型電子写真感光体（デジタル光源用）を製造した。

【0117】比較例 15

電子輸送剤を配合しなかったほかは、実施例 4 と同様にして単層型電子写真感光体（アナログ光源用）を製造した。上記実施例 10～54 および比較例 1～16 で得られた感光体のうち、デジタル光源用の感光体については前記電気特性試験(A) を、アナログ光源用の感光体については前記電気特性試験(B) をそれぞれ行って、各感光体の電気特性を評価した。

【0118】上記実施例 1～54 および比較例 1～16 で得られた感光体について、使用した電荷発生剤、正孔輸送剤、電子輸送剤および所定の酸化還元電位を有する他の電子輸送剤の種類を、電気特性の試験結果とともに表 3～7 に示す。なお、電荷発生剤、電子輸送剤および電子受容体の種類はそれぞれの化合物に付した番号で（但し、式(7) で表されるペリレン顔料は“ペリレン”で示した。

【0119】

【表 3】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容体	Vr (V)
実施例 1	PcH ₂	あり	11-1	—	192
実施例 2	PcTiO	あり	11-1	—	198
実施例 3	PcH ₂	—	11-1	—	285
実施例 4	ペリレン	あり	11-1	—	230
実施例 5	ペリレン	—	11-1	—	312
実施例 6	PcH ₂	あり	11-1	EA2-1	168
実施例 7	PcH ₂	あり	11-1	EA2-2	167
実施例 8	PcH ₂	あり	11-1	EA1-1	157
実施例 9	PcH ₂	あり	11-1	EA1-2	162
実施例 10	PcH ₂	あり	11-2	—	196
実施例 11	PcTiO	あり	11-2	—	200
実施例 12	PcH ₂	—	11-2	—	287
実施例 13	ペリレン	あり	11-2	—	233
実施例 14	ペリレン	—	11-2	—	315
実施例 15	PcH ₂	あり	11-2	EA2-1	171
実施例 16	PcH ₂	あり	11-2	EA2-2	169
実施例 17	PcH ₂	あり	11-2	EA1-1	160
実施例 18	PcH ₂	あり	11-2	EA1-2	163

【0120】

【表 4】

	電荷 発生剤	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	電子 受容体	V _r (V)
実施例 19	PcH ₂	あり	12-1	—	190
実施例 20	PcTiO	あり	12-1	—	195
実施例 21	PcH ₂	—	12-1	—	280
実施例 22	ペリレン	あり	12-1	—	220
実施例 23	ペリレン	—	12-1	—	302
実施例 24	PcH ₂	あり	12-1	EA2-1	165
実施例 25	PcH ₂	あり	12-1	EA2-2	160
実施例 26	PcH ₂	あり	12-1	EA1-1	146
実施例 27	PcH ₂	あり	12-1	EA1-2	152
実施例 28	PcH ₂	あり	12-2	—	193
実施例 29	PcTiO	あり	12-2	—	198
実施例 30	PcH ₂	—	12-2	—	282
実施例 31	ペリレン	あり	12-2	—	225
実施例 32	ペリレン	—	12-2	—	306
実施例 33	PcH ₂	あり	12-2	EA2-1	167
実施例 34	PcH ₂	あり	12-2	EA2-2	164
実施例 35	PcH ₂	あり	12-2	EA1-1	150
実施例 36	PcH ₂	あり	12-2	EA1-2	154

【0121】

【表5】

	電荷 発生剤	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	電子 受容体	V _r (V)
実施例 37	PcH ₂	あり	2-1	—	175
実施例 38	PcTiO	あり	2-1	—	189
実施例 39	PcH ₂	—	2-1	—	278
実施例 40	ペリレン	あり	2-1	—	220
実施例 41	ペリレン	—	2-1	—	285
実施例 42	PcH ₂	あり	2-1	EA2-1	150
実施例 43	PcH ₂	あり	2-1	EA2-2	156
実施例 44	PcH ₂	あり	2-1	EA1-1	142
実施例 45	PcH ₂	あり	2-1	EA1-2	148

【0122】

【表6】

	電荷 発生剤	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	電子 受容体	V _r (V)
実施例 46	PcH ₂	あり	3-1	—	190
実施例 47	PcTiO	あり	3-1	—	193
実施例 48	PcH ₂	—	3-1	—	284
実施例 49	ペリレン	あり	3-1	—	227
実施例 50	ペリレン	—	3-1	—	303
実施例 51	PcH ₂	あり	3-1	EA2-1	165
実施例 52	PcH ₂	あり	3-1	EA2-2	165
実施例 53	PcH ₂	あり	3-1	EA1-1	156
実施例 54	PcH ₂	あり	3-1	EA1-2	162

【0123】

【表7】

	電荷 発生剤	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	電子 受容体	V _r (V)
比較例 1	PcH ₂	あり	EA3-1	—	305
比較例 2	PcTiO	あり	EA3-1	—	330
比較例 3	PcH ₂	—	EA3-1	—	409
比較例 4	ペリレン	あり	EA3-1	—	375
比較例 5	ペリレン	—	EA3-1	—	455
比較例 6	PcH ₂	あり	EA3-1	EA2-1	295
比較例 7	PcH ₂	あり	EA3-1	EA2-2	290
比較例 8	PcH ₂	あり	EA3-1	EA1-1	290
比較例 9	PcH ₂	あり	EA3-1	EA1-2	288
比較例 10	PcH ₂	あり	EA1-1	—	220
比較例 11	PcTiO	あり	EA1-1	—	242
比較例 12	PcH ₂	あり	—	—	478
比較例 13	PcH ₂	—	EA1-1	—	346
比較例 14	ペリレン	あり	EA1-1	—	294
比較例 15	ペリレン	あり	—	—	521
比較例 16	ペリレン	—	EA1-1	—	386

20

【0124】表3～7より明らかなように、電子輸送剤として一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体を用いた実施例1～54の感光体は、いずれも対応する比較例1～16の感光体に比べて残留電位V_rが小さく、感度が優れている。また、キノン誘導体(1)～(3)とともに、所定の酸化還元電位を有する他の電子輸送剤を併用した感光体は、さらに残留電位V_rが小さく、感度がより優れている。

【0125】さらに、上記実施例1～54で得られた感光体について、その乾燥の成膜状況を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、いずれも成膜状況が良好であった。従って、キノン誘導体(1)～(3)は、結着樹脂に対して十分な相溶性を有することが確認できた。かかる電子写真感光体は、一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体を含有する感光層を備えているため、高感度

である。従って、静電式複写機やレーザビームプリンタ等の各種画像形成装置の高速化、高性能化等に寄与するという特有の作用効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】式(11-1)で表されるキノン誘導体の¹H-NMRスペクトル図である。

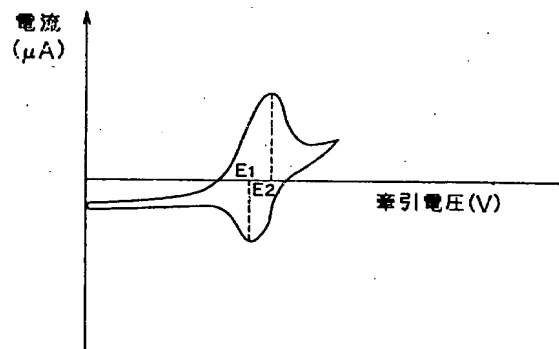
【図2】式(12-1)で表されるキノン誘導体の¹H-NMRスペクトル図である。

【図3】式(2-1)で表されるキノン誘導体の¹H-NMRスペクトル図である。

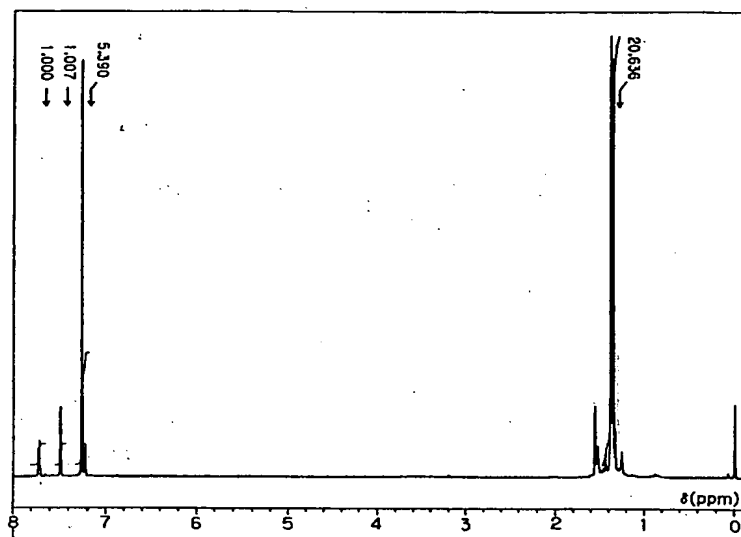
【図4】式(3-1)で表されるキノン誘導体の¹H-NMRスペクトル図である。

【図5】酸化還元電位を求めるための、牽引電圧(V)と電流(μA)との関係を示すグラフである。

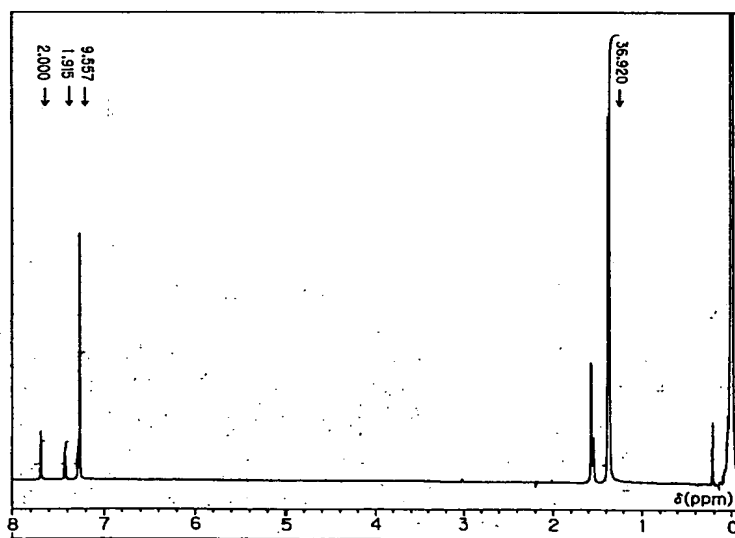
【図5】



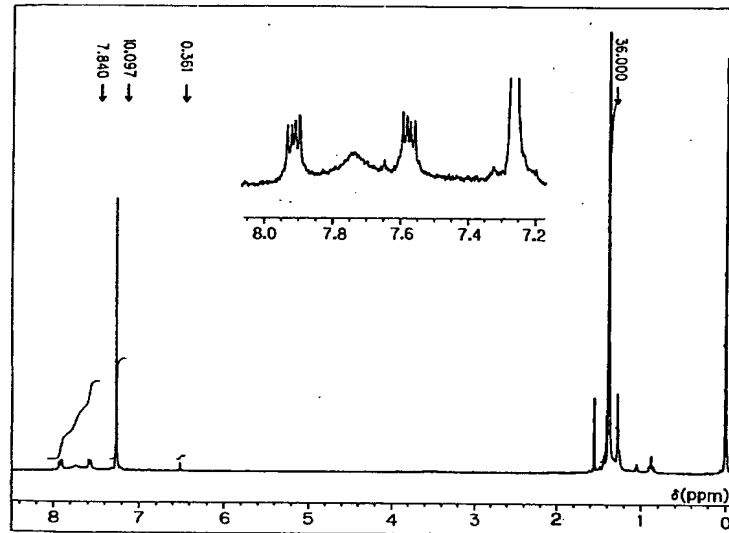
【図 1】



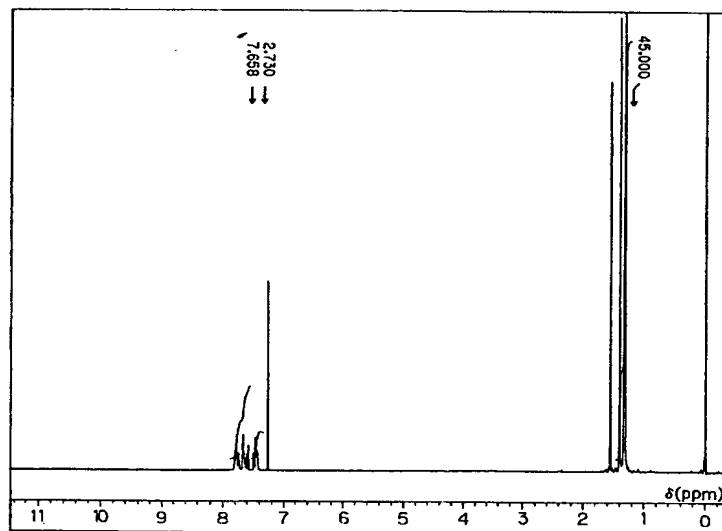
【図 2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)